

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-104462

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/94

B 0 1 D 53/36

1 0 4 Z

B 0 1 J 20/02

B 0 1 J 20/02

C

20/04

20/04

C

20/18

20/18

D

23/63

29/04

Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-265812

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 野田 直美

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 柴垣 行成

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 高橋 章

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

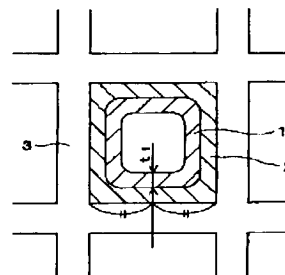
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒-吸着体及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

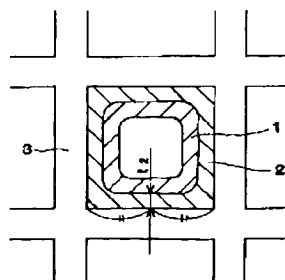
【課題】 触媒層の浄化能と吸着層のH C吸着能との良好なバランスを得るという観点から触媒層の膜厚を最適化し、これによって触媒-吸着体全体としてのH C浄化能を向上させる。

【解決手段】 モノリス担体3上に、炭化水素吸着能を有する吸着材からなる吸着層2を被覆担持し、更に吸着層2上に、排ガス中の有害成分の浄化能を有する触媒材からなる触媒層1を被覆担持してなる排ガス浄化用の触媒-吸着体において、触媒層1の膜厚 $t_1$ を10~120  $\mu$ mとする。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノリス担体上に、炭化水素吸着能を有する吸着材からなる吸着層を被覆担持し、更に当該吸着層上に、排ガス中の有害成分の浄化能を有する触媒材からなる触媒層を被覆担持してなる排ガス浄化用の触媒-吸着体であって、前記触媒層の膜厚が $1.0 \sim 1.20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項2】 前記触媒層の膜厚と吸着層の膜厚との和が $1.5 \sim 3.50 \mu\text{m}$ である請求項1記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項3】 前記吸着材が、ゼオライトを主成分とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項4】 前記ゼオライトの $\text{Si}/\text{Al}$ モル比が4.0以上である請求項3記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項5】 前記ゼオライト中に、Pt、Pd及びRhのうちの少なくとも1種の貴金属が含まれた請求項3記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項6】 前記ゼオライト中に、周期表のIB族元素(Cu、Ag、Au)のイオンが少なくとも1種含まれた請求項3記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項7】 前記ゼオライト中のIB族元素のイオンの含有率が、ゼオライト中のAl原子に対して2.0%以上である請求項6記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項8】 前記ゼオライト中に、更にMg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Znの各種イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンが含まれた請求項6記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項9】 前記触媒材が、Pt、Pd及びRhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属と、当該貴金属を分散担持する耐熱性無機酸化物とからなる請求項1記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項10】 前記触媒材が、貴金属として少なくともPdを含む請求項9記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項11】 前記触媒層中の貴金属の総担持量が、モノリス担体の単位体積当たり $1.0 \sim 2.50 \text{ g/lit}$  ( $3.5 \times 10^{-4} \sim 8.83 \times 10^{-3} \text{ g/cc}$ )である請求項9記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項12】 前記耐熱性無機酸化物が $\text{Al}_2\text{O}_3$ である請求項9記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項13】 前記触媒層中に希土類酸化物が添加された請求項1記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項14】 前記触媒層中にBa、Cs及びZrのうちの少なくとも1種が添加された請求項1記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項15】 前記触媒層が、耐熱性無機酸化物を貴金属の溶液に浸した後、焼成して得られた貴金属担持耐熱性無機酸化物を触媒材として、前記吸着層上に被覆担

持することにより形成された請求項1記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項16】 請求項1記載の触媒-吸着体を内燃機関の排気管内に配置し、内燃機関のコールドスタート時のある一定期間、当該触媒-吸着体の前方より排ガス中に酸化性ガスを導入するか、又は燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中の酸素量が増加する方向へ調節することを特徴とする排ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する炭化水素を効果的に浄化できる排ガス浄化用触媒-吸着体とそれを用いた排ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 触媒がその触媒作用を発揮するためには、所定温度以上に昇温されることが必要であり、したがって、未だ触媒が十分に昇温されていない自動車の始動時（コールドスタート時）には、未浄化の排ガス有害成分が大気中に放出されることになる。排ガス中に含まれる有害成分のうち、特に炭化水素（HC）は規制が強化されつつある上に、コールドスタート時において多量に発生するため、コールドスタート時のHCの放出を抑制することが重要な技術課題となっている。

【0003】 このようなコールドスタート時におけるHCの放出を抑制するための手段の1つとして、同一のモノリス担体上に、ゼオライト等のHC吸着能を有する吸着材と、排ガス中の有害成分の浄化能を有する触媒材とを被覆担持させた触媒-吸着体と称されるものが開発されている。

【0004】 これは、触媒材が昇温されるまでの間、同一モノリス担体上に近接して配置された吸着材によって排ガス中のHCを一時的に吸着しておき、暖機とともに吸着材から脱離してきたHCを、暖機とともに昇温し活性化した触媒材により浄化することを目的としたものである。

【0005】 触媒-吸着体における触媒材と吸着材の配置の方法は種々考えられるが、モノリス担体上に、まず内層として吸着材からなる層（吸着層）を被覆担持し、更に当該吸着層上に、表層として触媒材からなる層（触媒層）を重ねて被覆担持することが好ましい。すなわち、このような配置とすると、吸着層から脱離したHCをもれなく触媒層に接触させることができるので浄化効率の点で望ましい。また、触媒材と吸着材とを層型に被覆担持すると、これらを混合状態で被覆担持した場合に比して良好な耐久性が得られる。

【0006】 例えば、特開平8-10566号公報には、良好な耐久性及び低温着火特性が得られる触媒-吸着体として、吸着材からなる第1被覆層（吸着層）をモノリス担体に被覆した後、その表面に触媒材からなる第

10

20

30

40

50

2被覆層（触媒層）を被覆した層型構造の触媒-吸着体が開示されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、本発明者らの研究によれば、前記のような層型構造の触媒-吸着体においては、表層となる触媒層の膜厚（膜厚）が、触媒-吸着体全体のH<sub>2</sub>C浄化能に大きく影響を及ぼすことがわかった。

【0008】 すなわち、表層となる触媒層の膜厚が厚すぎる場合には、触媒層の浄化能は高くなるものの、当該触媒層によって、排ガス中のH<sub>2</sub>Cが内層である吸着層まで拡散しにくくなるため、H<sub>2</sub>Cの吸着割合が低下する。一方、触媒層の膜厚が薄すぎる場合には、排ガス中のH<sub>2</sub>Cが吸着層まで拡散しやすくなるため、H<sub>2</sub>Cの吸着割合が高くなるものの、排ガスによる温度上昇に伴って吸着層から脱離したH<sub>2</sub>Cが触媒層と接触する時間が不足して、脱離H<sub>2</sub>Cを触媒層で十分に浄化することができなくなる。

【0009】 このように触媒層の膜厚は、触媒-吸着体の性能の良否を決める重要な要素の一つであるが、従来の層型構造の触媒-吸着体においては、触媒層の浄化能と吸着層のH<sub>2</sub>C吸着能とのバランスという観点から、触媒層の膜厚を規定することはなされておらず、前記特開平8-10566号公報でも、被覆層全体の膜厚については言及されているものの、触媒層単独の膜厚については検討されていない。

【0010】 本発明は、こうした事情に鑑みてなされたものであり、触媒層の浄化能と吸着層のH<sub>2</sub>C吸着能との良好なバランスを得るという観点から触媒層の膜厚を最適化し、これによって触媒-吸着体全体としてのH<sub>2</sub>C浄化能を向上させることを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、モノリス担体上に、炭化水素吸着能を有する吸着材からなる吸着層を被覆担持し、更に当該吸着層上に、排ガス中の有害成分の浄化能を有する触媒材からなる触媒層を被覆担持してなる排ガス浄化用の触媒-吸着体であって、前記触媒層の膜厚が10～120μmであることを特徴とする排ガス浄化用触媒-吸着体、が提供される。

【0012】 また、本発明によれば、前記の触媒-吸着体を内燃機関の排気管内に配置し、内燃機関のコールドスタート時のある一定期間、当該触媒-吸着体の前方より排ガス中に酸化性ガスを導入するか、又は燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中の酸素量が増加する方向へ調節することを特徴とする排ガス浄化方法、が提供される。

【0013】 なお、本明細書中において「触媒層の膜厚」とは、図1(a)に示すように、モノリス担体3のセル一辺の中央付近に被覆担持された触媒層1の平均的な膜厚t<sub>1</sub>をいうものとする。また、同様に「吸着層の膜

厚」とは、図1(b)に示すように、モノリス担体3のセル一辺の中央付近に被覆担持された吸着層2の平均的な膜厚t<sub>2</sub>をいうものとする。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】 本発明は、一部断面拡大図である図1(a)に示すように、モノリス担体3上に、炭化水素吸着能を有する吸着材からなる吸着層2を被覆担持し、更に吸着層2上に、排ガス中の有害成分の浄化能を有する触媒材からなる触媒層1を被覆担持してなる層型構造の触媒-吸着体であって、触媒層1の膜厚t<sub>1</sub>を10～120μm、好ましくは15～90μm、更に好ましくは15～50μmとしたことを特徴とする。

【0015】 表層として被覆担持される触媒層1の膜厚t<sub>1</sub>をこのような範囲に規定することによって、内層の吸着層2によるH<sub>2</sub>Cの吸着能と、吸着層2から脱離するH<sub>2</sub>Cの触媒層1による浄化能とのバランスが良好になり、コールドスタート時に内燃機関から多量に排出される未燃焼H<sub>2</sub>Cを効果的に浄化できるようになる。

【0016】 なお、触媒層1の膜厚t<sub>1</sub>が10μm未満では、触媒層によるH<sub>2</sub>Cの拡散阻害が小さくなるので、吸着層2のH<sub>2</sub>C吸着割合は高くなるものの、暖機とともに吸着層2から脱離したH<sub>2</sub>Cが触媒層1と接触する時間が不足して、触媒層1による脱離H<sub>2</sub>Cの浄化が不十分となる。また、後述のように、通常、触媒層は貴金属とそれを分散担持するための耐熱性無機酸化物とからなる触媒材で構成されるが、触媒層の膜厚を薄くしすぎると、必要な貴金属量に対して耐熱性無機酸化物の量が減少するため、貴金属を高分散できず、貴金属が凝集（シンタリング）しやすくなって、耐久性が低下する。一方、触媒層1の膜厚t<sub>1</sub>が120μmを超えると、触媒層1によるH<sub>2</sub>Cの拡散阻害が大きくなるため、内層の吸着層2によるH<sub>2</sub>C吸着割合が低下する。

【0017】 本発明においては、触媒層1の膜厚t<sub>1</sub>と吸着層2の膜厚t<sub>2</sub>との和が15～350μmであることが好ましい。この和が15μm未満では被覆層全体として十分な効果を発現できず、350μmを超えると圧損の増加が問題となる。

【0018】 本発明の吸着-触媒体に用いるモノリス担体は、一般にハニカム構造体といわれ、実質的に均一な隔壁（リブ）で囲まれた貫通孔（セル）を有する構造体を意味する。モノリス担体の材料としては、コーディエライト、ムライト等のセラミック質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型のメタル質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造体に成形したメタル質のものが好適に用いられる。モノリス担体のセル密度は6～1500セル/平方インチ（cpi）（0.9～233セル/cm<sup>2</sup>）、隔壁の厚さは50～2000μmの範囲とすることが好ましい。

【0019】 このモノリス担体上に被覆担持される吸着層は、H<sub>2</sub>C吸着能を有する吸着材からなる。このよう

な吸着材としては、ゼオライト、活性炭等があるが、排気系に配設するには、少なくとも500℃以上の耐熱性が必要であり、ゼオライトを主成分とするのが好ましい。

【0020】ゼオライトは、天然品、合成品のいずれでもよく、また種類は特に限定されないが、耐熱性、耐久性の点でSi、Alモル比が40以上、更に疎水性を加味するとSi/Alモル比が100以上のものが好適に用いられる。具体的にはZSM-5、USY、 $\beta$ -ゼオライト、シリカライト、スタロシリケート等が好適に

使用できる。【0021】また、ゼオライトは、1種だけでなく複数種を組み合わせて用いることもできる。例えば、ゼオライトのマイクロ孔の大きさが約0.55nmと比較的小さな細孔をもつZSM-5は、プロペン等の小分子の吸着に有利であり、逆にトルエンやキシレンのような大分子の吸着には不向きである。これに対し、マイクロ孔の大きさが約0.74nmの比較的大きな細孔をもつUSYは、プロペン等の小分子の吸着は不利であり、トルエンやキシレン等の大分子の吸着に有利である。

【0022】したがって、ZSM-5とUSYを混在させてモノリス担体に被覆するのも好適な手法の1つである。更に、排ガス流れ方向に対してZSM-5とUSYを区分して被覆担持するようにしてもよく、この場合、ZSM-5はUSYより高い温度まで吸着保持できるので上流側に担持することが好ましい。

【0023】また、 $\beta$ -ゼオライトは細孔径が約0.55nmと約0.70nmのバイモーダルな細孔を有しているので、小分子、大分子とも比較的良好に吸着することができ、更に単位重量当たりの吸着量が比較的多いため最も好ましい。

【0024】なお、ゼオライトは単独でも吸着材として使用できるが、HCの吸着時に並発するコーキングを制御するためにPt、Pd及びRhのうちの少なくとも1種の貴金属を担持するのが好ましく、これによりゼオライトの吸着能が低下することなく再生できる。ゼオライトに担持される貴金属としては、Pdが最も安価で再生能が高く好ましい。

【0025】ゼオライトへの貴金属の担持方法は、熱的安定性の点でイオン交換法によるのが好ましい。また、ゼオライトの貴金属担持量は、モノリス担体の単位体積当たり5~150g/l<sup>3</sup>が、コスト及び再生能の点で好ましい。またゼオライトをモノリス担体に担持する際には、必要に応じて5~20重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>などの無機バインダーを含ませてもよく、これによりHCの吸着能を損なうことなく強固に担持できる。

【0026】また、ゼオライト中に周期表のIB族元素(Cu、Ag、Au)のイオンを少なくとも1種含ませるのも、ゼオライトのHC吸着能を向上させるので好

ましい。この場合、前記イオンの含有率が小さいとHC吸着能向上に対して効果が薄いため、ゼオライトの前記イオンの含有率は、ゼオライト中のAl原子に対して20%以上であることが好ましく、40%以上であるとより好ましい。これらのイオンは先述した貴金属と任意に組み合わせてゼオライト中に含ませてもよい。

【0027】更に、前記IB族元素のイオンに加えて、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Znの各種イオンから選ばれうる少なくとも1種のイオン、好ましくはMg、Ca、Fe、Crのイオンのうちの少なくとも1種のイオンをゼオライト中に含有させると、耐熱性が向上し望ましい。

【0028】吸着層上に被覆担持される触媒層は、排ガス中の有害成分の浄化能を有する触媒材からなる。具体的には、Pt、Pd及びRhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属と、当該貴金属を分散担持する耐熱性無機酸化物とからなる触媒材を用いるのが好ましい。

【0029】触媒材は、前記貴金属の内、少なくともPdを含んでいることが望ましい。PdはHC酸化能が高く、比較的低温でも触媒活性を示す貴金属であり、これを触媒材に用いることにより低温着火特性に優れた触媒層が得られる。触媒層中の貴金属の総担持量は、モノリス担体の単位体積当たり10~250g/l<sup>3</sup>(3.5×10<sup>-4</sup>~8.83×10<sup>-3</sup>g/cc)であることが好ましい。

【0030】貴金属を分散担持する耐熱性無機酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、あるいはこれらの複合酸化物等が挙げられるが、特に100m<sup>2</sup>/g以上の比表面積からなるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いると貴金属が高分散に担持され低温着火特性と耐熱性が向上し好ましい。

【0031】また、触媒層中には、Ba、Cs及びZrのうちの少なくとも1種を添加してもよく、これにより低温着火特性を向上させることができる。更に、触媒層中にはCeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、あるいはCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>との複合酸化物等の酸素貯蔵能(OSC)を有する希土類酸化物を添加してもよく、これにより定常運転時の活性が向上する。これら希土類酸化物の添加量は、耐熱性無機酸化物に対して2~30重量%程度とすることが好ましい。

【0032】吸着層上に触媒層を被覆形成する方法としては、含浸法と呼ばれる方法と、ブレード法と呼ばれる方法が知られている。含浸法は、まず耐熱性無機酸化物を、先にモノリス担体上に被覆担持された吸着層上に被覆し、これをモノリス担体ごと貴金属の溶液に浸して、耐熱性無機酸化物に貴金属を付着させる方法である。一方、ブレード法は、まず耐熱性無機酸化物を貴金属の溶液に浸した後、焼成することによって、耐熱性無機酸化物に貴金属が焼き付けられた貴金属担持耐熱性

無機酸化物を得、これを吸着層上に被覆担持する方法である。

【0033】 これらの2つの方法の内、含浸法では貴金属が触媒層の表面には多量に担持されるが、深層部に行くと貴金属量が少なくなる。これに対し、プレート法では触媒層中の貴金属濃度が一定となり、触媒層の表層部だけでなく深層部にも十分な量の貴金属を存在させることができる。したがって、本発明の触媒-吸着体は、プレート法により触媒層を被覆形成したもののが好ましい。

【0034】 次に、本発明の触媒-吸着体を用いた排ガス浄化方法について説明する。本発明の触媒-吸着体を内燃機関の排気管内に配置して、排ガス浄化を行う場合には、内燃機関のユーロドスタート時のある一定期間、当該触媒-吸着体の前方（排ガス流れ方向上流側）より排ガス中に酸化性ガス（例えば二次空気）を導入したり、燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中の酸素量が増加する方向に調節したりすると、触媒の燃焼反応が促進されて、触媒層をより早期に着火させることができる。

【0035】 また、一旦吸着層に吸着されたHCが排ガス熱による吸着層の温度上昇に伴って脱離し始めると、排ガス中のHC濃度が上昇して、HCを浄化（燃焼）するための酸素が不足するので、前記のように酸化性ガスを導入したり、燃焼用空気量と燃料量とを調節したりして酸素を補給することが好ましい。

【0036】 なお、本発明の触媒-吸着体は、単独で用いてもよいし、他の触媒体、吸着体及び/又は触媒-吸着体と組み合わせて用いてもよい。特に、脱離HCの浄化を一層確実なものとするためには、本発明の触媒-吸着体の後方（排ガス流れ方向下流側）に触媒体を配置するのが好ましい。また、この場合、触媒-吸着体には、排ガス流れ方向に沿ってモノリス担体の貫通孔（セル）の径よりも大きな径を有する吹き抜け孔を設けるようにしてもよい。このような吹き抜け孔を設けて、排ガスの一部を吹き抜けさせることにより、触媒-吸着体の後方に配置した触媒体の昇温を促進でき、触媒体による脱離HCの浄化効率が向上する。

【0037】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】 [触媒-吸着体の作製]：市販の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （BET比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）に硝酸セリウム水溶液をCeO<sub>2</sub>換算で6重量%となるように含浸担持し、 $600^\circ\text{C}$ で3時間仮焼して、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ 複合酸化物を得た。得られた $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ 複合酸化物を湿式法にて解砕し、これにCeO<sub>2</sub>粉末を $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対し20重量%添加し、更に硝酸パラジウム水溶液と酢酸を添加して、ボールミルで15時間解砕した。このようにして得られたスラリーを $100^\circ\text{C}$ で15時間乾燥

し、更に $550^\circ\text{C}$ で3時間焼成して、Pd担持 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ 粉を得、これを触媒材とした。また、吸着材には、市販のゼオライト粉末（H型ZSM-5、SOLGEL A1-120）を用いた。

【0039】 前記Pd担持 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ 粉とゼオライト粉末とは、それぞれ水と酢酸とを適量加え、更にゼオライト粉末にはアルミナ固形分2.5重量%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解砕して、触媒層担持用スラリーと吸着層担持用スラリーとを調製した。

【0040】 モノリス担体（日本ガイシ(株)製のコーラエニライトハニカム、外径1インチ、長さ2インチ、隔壁厚 $1.2\text{ mm}$ 、セル密度 $300\text{ cpi}$ ）を、まず吸着層担持用スラリー中にディップして、モノリス担体単位体積当たりの担持量が $0.15\text{ g/cc}$ となるように被覆し、 $100^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後、 $550^\circ\text{C}$ で1時間焼成して吸着層を形成した。

【0041】 続いて、これを触媒層担持用スラリー中にディップして、表1に示すような触媒層膜厚となるように各々被覆し、再び前記と同様の乾燥工程及び焼成工程を経て、前記吸着層上に様々な膜厚の触媒層が形成されたNo. 1～6の触媒-吸着体サンプルを得た。なお、前記Pd担持 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ 粉の調製時に硝酸パラジウム水溶液の添加量を変えることにより、完成した各サンプルのモノリス担体単位体積当たりのPd担持量が、触媒層の膜厚に関わらず全て $100\text{ g/ft}^3$ （ $3.53 \times 10^3\text{ g/cc}$ ）となるようにした。

【0042】 [触媒-吸着体の性能評価]：得られた各触媒-吸着体サンプルの長期寿命（耐久性）を推定するために、各サンプルを $750^\circ\text{C}$ の実エンジン排ガスにさらし、当量点近傍（ $\lambda/F = 14.4$ ）にて60秒間運転した後、燃料供給を5秒間カットして燃料リーン側にシフトさせるという燃料カットモードを取り入れて合計100時間エージングした。

【0043】 その後、各サンプルについて、エンジン排ガスを模擬した合成排ガスを用い、HC着火性能とHC吸着性能と脱離HC浄化性能を評価した。HC着火性能は、ストイキ付近の組成（ $\lambda = 1.0$ ）の合成排ガスを各サンプルに導入して、合成排ガス中のHC成分の転化率が50%となるときの温度を測定し、これをHC着火温度 $T_{50\%}$ （ $^\circ\text{C}$ ）として、その結果を表1に示した。

【0044】 また、HC吸着性能については、コールドスタート時のエンジン排ガスを模擬した組成（ $\lambda = 0.96$ ）の合成排ガスを $40^\circ\text{C}$ で各サンプルに導入し、HC吸着量/HC導入量を過渡期のHC吸着割合として表1及び図2に示した。脱離HC浄化性能については、更に引き続き合成排ガスを300秒間導入し続けることによりHCを飽和量（ゼオライト量で決まるので触媒層膜厚によらず一定）まで吸着させた後、合成排ガス

組成を $N_2+O_2$ に切り換え $50^\circ C/min$ で昇温させた時のHC排出量から脱離HC浄化割合を算出し、その結果を表1及び図2に示した。なお、用いた合成排ガスの\*

\*組成等は表2に示すとおりである。

【0045】

【表1】

| サンプル<br>No. | 触媒層膜厚<br>( $\mu m$ ) | HC吸着割合<br>(%) | HC着火温度<br>T50% ( $^\circ C$ ) | 脱離HC浄化割合<br>(%) |
|-------------|----------------------|---------------|-------------------------------|-----------------|
| 1           | 5                    | 95            | 231                           | 58              |
| 2*          | 12                   | 94            | 209                           | 67              |
| 3*          | 25                   | 92            | 198                           | 73              |
| 4*          | 40                   | 89            | 191                           | 76              |
| 5*          | 80                   | 80            | 187                           | 79              |
| 6*          | 120                  | 63            | 186                           | 81              |

サンプルNo.の右側に\*印のついているものが本発明の実施例品である。

【0046】

【表2】

|                  |        | HC着火性能測定時<br>$\lambda = 1.0$ | HC吸着性能測定時<br>$\lambda = 0.96$ | 脱離HC浄化性能測定時           |
|------------------|--------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 合成排ガス組成<br>(体積比) | $CO_2$ | 13.2%                        | 16.0%                         | —                     |
|                  | $O_2$  | 0.8%                         | 0.77%                         | 0.8%                  |
|                  | CO     | 0.7%                         | 2.0%                          | —                     |
|                  | $H_2$  | 0.2%                         | 0.33%                         | —                     |
|                  | HC (注) | 2800ppm<br>(カーボン基準)          | 4500ppm<br>(カーボン基準)           | —                     |
|                  | NO     | 1500ppm                      | 1500ppm                       | —                     |
|                  | $H_2O$ | 10%                          | 10%                           | —                     |
| $N_2$            |        | 残余量                          | 残余量                           | 残余量                   |
| SV(空間速度)         |        | 50000hr <sup>-1</sup>        | 40000hr <sup>-1</sup>         | 50000hr <sup>-1</sup> |

(注)：実排ガスに含まれるHC種の中で比較的大きい種であるトルエンを用いた。

【0047】 表1及び図2に示すとおり、触媒層の膜厚が厚いほど拡散阻害が大きくなりHC吸着割合が低下した。また、触媒層の膜厚が薄いほど吸着層から脱離したHCが触媒層を通過して排ガス流中へ放出される時の触媒材との接触時間が不足し、かつ触媒層のHC着火温度が上昇して、脱離HC浄化割合が低下した。

【0048】 触媒層の膜厚が本発明の規定範囲内にあるNo. 2～6のサンプルは、触媒層の膜厚が前記範囲外にあるNo. 1のサンプルに比して、HC吸着割合と脱離HC浄化割合とのバランスが良好であった。したがって、No. 2～6のサンプルは、エンジンコールドスタート時に排出される未燃焼HCを、触媒層によって大きく拡散阻害されることなく、効率よく吸着層で吸着でき、また、暖機とともに吸着層からのHCの脱離が起ると、耐久性のある触媒層が比較的低温から活性化し、※

※かつ脱離HCと触媒層との接触時間が十分あるため、脱離HCを効果的に浄化できると推定される。

【0049】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒吸着体は、触媒層の浄化能力と吸着層のHC吸着能力とのバランスに優れ、排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する炭化水素を効果的に浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

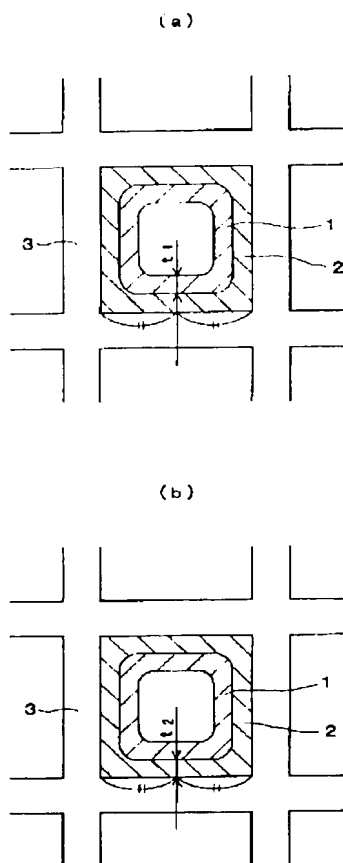
【図1】 (a)は触媒層の膜厚を示す一部拡大断面図であり、(b)は吸着層の膜厚を示す一部拡大断面図である。

【図2】 実施例の結果を示すグラフである。

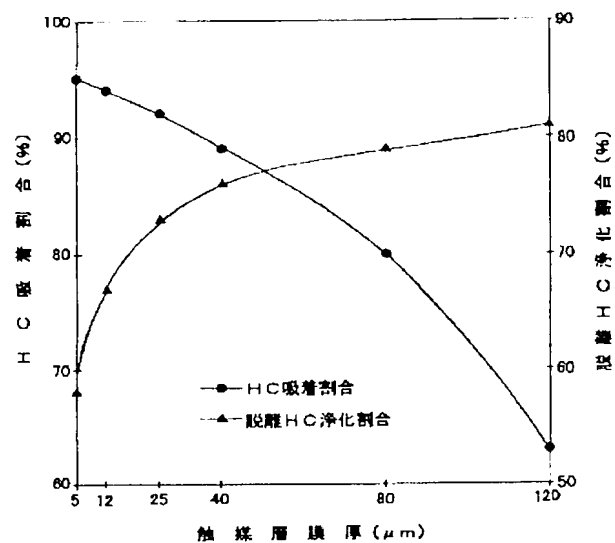
【符号の説明】

1…触媒層、2…吸着層、3…モノリス担体。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B01J 29/04

識別記号

ZAB

FI

B01J 23/56

301A

(72) 発明者 水野 宏重

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内